

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-219203

(43)Date of publication of application : 31.08.1990

(51)Int.Cl. H01C 7/10

(21)Application number : 01-039700

(71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 20.02.1989

(72)Inventor : SAKAGUCHI TOYOSHIGE

KOE KAZUO

TSUDA KOICHI

ISHII TAKASHI

(54) MANUFACTURE OF VOLTAGE DEPENDENT NONLINEAR RESISTIVE ELEMENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a voltage non-linear element being unexpensive and still having excellent characteristics by adding a trace amount of additives to zinc oxide as a principal component and calcining the mixture in an oxidizing atmosphere containing 40% or more oxygen.

CONSTITUTION: Mixture of zinc oxide as a principal component and a very small amount of additives is calcined in an oxidizing atmosphere containing 40% or more oxygen, whereby growth of grains is accelerated and, as a result, macrocrystal grains can be obtained in a similar period of time and at a similar temperature to the case using nuclear grains. Thus, a varistor voltage per unit thickness $V_{1mA/t}$ can be as low as 20V/mm or below and an element suitable for a low-voltage circuit can be obtained. Since the crystals are grown in a similar period of time and at a similar temperature to the case using nuclear grains, the resulting element is allowed to have a desirable non-linear coefficient α with less evaporation of the additives. Further, by the absence of nuclear grains, the manufacturing process can be simplified and the cost can be reduced.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A)

平2-219203

⑤ Int. Cl.⁵

H 01 C 7/10

識別記号

庁内整理番号

7048-5E

⑬ 公開 平成2年(1990)8月31日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 電圧非直線抵抗素子の製造方法

⑰ 特 願 平1-39700

⑱ 出 願 平1(1989)2月20日

⑲ 発 明 者 坂 口 豊 重 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

⑲ 発 明 者 向 江 和 郎 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

⑲ 発 明 者 津 田 孝 一 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

⑲ 発 明 者 石 井 孝 志 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号 富士電機株式会社内

⑳ 出 願 人 富士電機株式会社 神奈川県川崎市川崎区田辺新田1番1号

㉑ 代 理 人 弁理士 山口 巖

明 細 書

1. 発明の名称 電圧非直線抵抗素子の製造方法

2. 特許請求の範囲

1) 酸化亜鉛を主成分としこれに微量の副成分を添加混合し、成型、焼成してなる電圧非直線抵抗素子の製造方法において、40%以上の酸素を含む酸化性ふんい気中において焼成を行うことを特徴とする電圧非直線抵抗素子の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は電圧非直線抵抗素子の製造方法に係り、特に素子の焼成方法に関する。

(従来の技術)

酸化亜鉛(ZnO)を主成分としこれに微量の添加物を加えて混合したのち焼結してつくられるセラミックスは優れた電圧非直線性を示すことが知られており、電気回路における異常電圧(サージ)を抑制するためのバリスタとして広く実用に供されている。

ZnO バリスタの電圧非直線性はZnO 粒子の粒界

に形成されるショットキ障壁に起因するものである。実用的なバリスタにおいてはZnO 粒子が結合して形成される粒界1層当たりのバリスタ電圧は結晶粒径の大きさにかかわらずほぼ一定であり、その値は2V程度である。バリスタ電圧とはバリスタに1mAの電流を流したときの端子間電圧であり通常 V_{1mA} で表わされる。従って電圧非直線抵抗素子のバリスタ電圧はZnO 焼結体上に設けられた電極間に存在する粒界層の数によって決定される。このため低電圧回路に用いられる素子に対しては素子の厚さを薄くするか、あるいはZnO 粒子径を十分に大きくする必要がある。

例えばDC12V回路にZnO バリスタを適用する場合、回路電圧の変動などを考慮し、バリスタ電圧は一般に22Vのものが使用されるが、前述のように粒界1層当たりのバリスタ電圧は約2Vであるから、この素子の端子電極間に存在し得る粒界は高々11層である。

一方、通常の方法で作られるZnO バリスタ焼結体の粒径は10~20 μ mであるから、約22Vのバリスタ

タ電圧を得るために素子の厚さは0.1 ~ 0.2 mmにしなければならない。しかしZnO パリスタのような焼結体は0.1 ~ 0.2 mmの厚さでは機械的強度が低く、製作中に割れを生ずるなどの問題があり、素子をこのように薄くすることは実用的ではない。

これを解決するためにZnO パリスタを作る際にZnO 原料の粉末にこれよりもはるかに大きな粒径のZnO 単結晶を少量添加し、そのZnO 単結晶（以下、核粒子と称する）を核として粒成長を促進させる方法が特公昭56-11203号公報で開示されている。第4図にこの方法の流れ図が示される。第5図に核粒子を添加して大気中において1350℃の温度で焼成した場合の結晶成長の状況が示される。酸化亜鉛の原料粉末1が核粒子3上に成長して粒径100 ~ 200 μmの酸化亜鉛の巨大粒子4が得られる。

第6図に核粒子を添加しないで酸化亜鉛の原料粉末と微量添加物の混合物を造粒したパリスタ粉末を大気中で焼成する場合の結晶成長の状況が示される。焼結温度を1500℃に高めたり焼結時間を

- 3 -

酸化亜鉛の原料粉末と微量の副成分とを混合したパリスタ粉末を用いて成型、焼成を行うことができる。

（作用）

パリスタ粉末を高酸素濃度の酸化ふんい気中で焼成すると、核粒子を製造する必要がなくなる。高酸素濃度の酸化ふんい気中では粒成長のための原子拡散が容易となり低温かつ短時間で巨大粒子が得られる。微量の副成分の蒸発も少なくなる。

（実施例）

次にこの発明の実施例を図面に基づいて説明する。

酸化亜鉛（ZnO）原料粉末に、酸化プラセオジム（ Pr_2O_3 ）、酸化ランタン（ La_2O_3 ）、酸化コバルト（ Co_2O_3 ）、酸化ボロン（ B_2O_3 ）などの副成分を適量添加した原料を湿式ボールミルにて十分混合し噴霧乾燥機により造粒粉（パリスタ原料粉末）を得た。次いで直径17mmの金型を使用し厚さ1.2 mmの円板状に成形した。次いで温度1350℃で数時間焼成した。ここで焼成中のふんい気は酸素と窒素の濃度

長くしても粒径は50 μm止まりの結晶粒2しか得られない。そのうえこの方法で素子を製作すると高温で長時間焼成するため添加物が蒸発して素子の電圧非直線係数 α が著しく低下し実用に供し得ない。

（発明が解決しようとする課題）

核粒子を添加して大気中で焼成する方法は上述のように巨大粒子が容易に得られるが、この方法の場合には核粒子を製造する工程が別途必要であり、製造コストの増大を招くという問題があった。

この発明は上述の点に鑑みてなされ、その目的は、パリスタ粉末より直接的に巨大粒子を得るようにして、安価で特性に優れた電圧非直線素子を製造する方法を提供することにある。

（課題を解決するための手段）

上述の目的はこの発明によれば、酸化亜鉛を主成分としこれに微量の副成分を添加混合し、成型、焼成してなる電圧非直線抵抗素子の製造方法において、40%以上の酸素を含む酸化性ふんい気中において焼成を行うことにより達成される。

- 4 -

比を変化させて各々大気圧で焼成した。得られた焼結体の大きさは直径14mmで厚さは1mmであった。この焼結体に直径11.5mmのオーミック接触の電極を対向する面に設け、パリスタ特性を測定した。

結果が第1図～第3図に示される。黒丸は核粒子を用いるときの特性である。第1図～第3図の横軸目盛は酸素濃度である。数値100の場合は酸素濃度100%であり、数値25は酸素25%、窒素75%であり、この場合は大気と等価である。

第1図において、酸素濃度40%以上での結晶粒径は100 μm以上と大きなものが得られており、従って第2図に示すように V_{1mA}/I は20V以下と、低電圧回路用電圧非直線抵抗素子として適していることがわかる。酸素濃度が40%より小さいと粒成長はあまり進まず V_{1mA}/I が20V/mm以上に大幅に増大し低電圧回路用電圧非直線抵抗素子とするには実用的ではない。また第3図に示すように電圧非直線係数 α も30以上と優れている。

以上のように本実施例による素子は第1図～第3図に併記した核粒子を用いて製造した素子と比

較して同等もしくは以上の優れた特性を有することがわかる。

(発明の効果)

この発明によれば、酸化亜鉛を主成分としこれに微量の副成分を添加混合し、成型、焼成してなる電圧非直線抵抗素子の製造方法において、40%以上の酸素を含む酸化性ふんい気中において焼成を行うので、粒成長が早くなり核粒子を使用する場合と同等の時間、温度で巨大結晶粒が得られるので単位厚さあたりのバリスタ電圧 V_{mA}/t が $20 V/mm$ 以下にでき低電圧回路用に適した素子が得られる。また核粒子を使用する場合と同等の時間、温度で結晶成長するので微量添加物の蒸発が少なく非直線係数 α に優れる素子が得られる。さらにこの発明によれば核粒子を用いないので製造工程が簡単になり、コストダウンが可能となる。

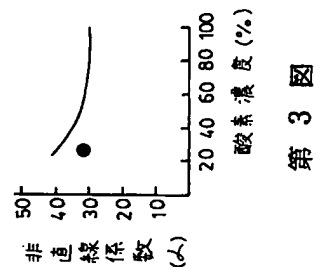
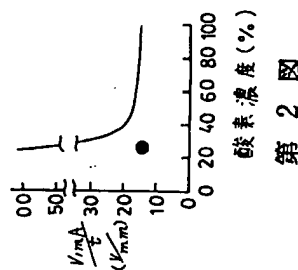
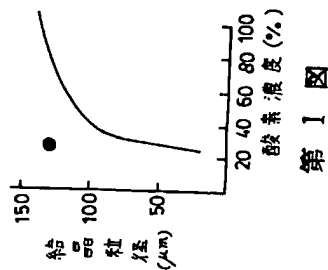
4. 図面の簡単な説明

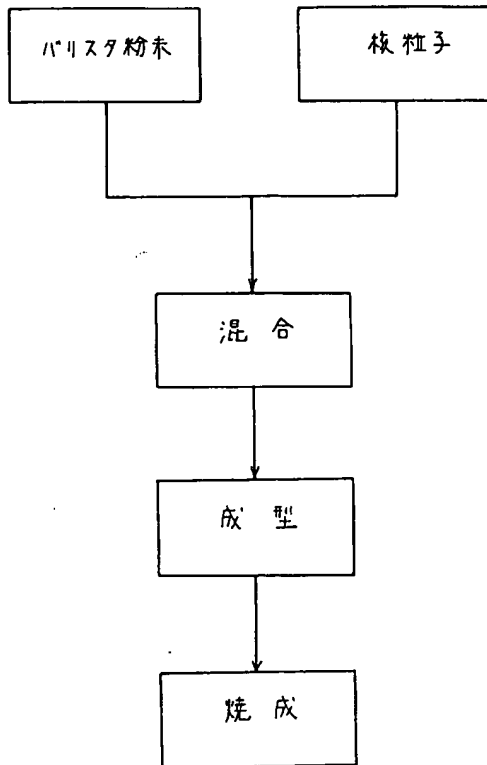
第1図はこの発明の実施例に係る素子の結晶粒径と酸素濃度との関係を従来のものと対比して示した線図、第2図はこの発明の実施例に係る素子

の単位厚さあたりのバリスタ電圧と酸素濃度との関係を従来のものと対比して示した線図、第3図はこの発明の実施例に係る素子の非直線係数 α と酸素濃度との関係を従来のものと対比して示す線図、第4図は従来の素子の製造工程図、第5図は核粒子を用いる従来の製法の結晶成長を示す模式図、第6図は核粒子を用いない従来の製法の結晶成長を示す模式図である。

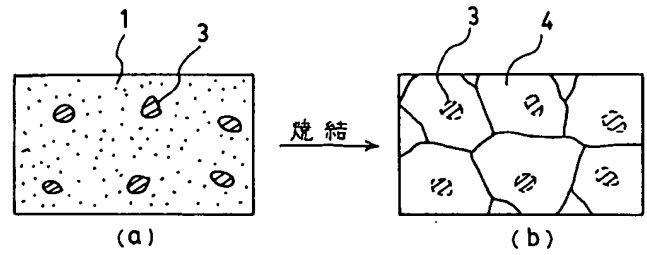
1 : 酸化亜鉛の原料粉末、2 : 結晶粒、3 : 核粒子、4 : 巨大粒子。

代理人弁護士 山口 巖

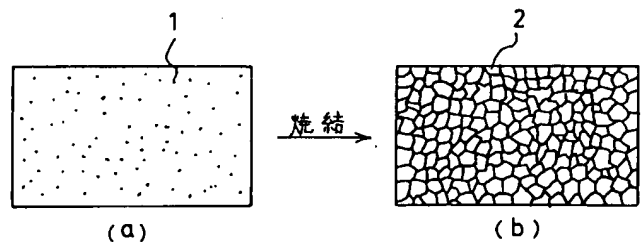




第 4 図



第 5 図



第 6 図

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.